(9) 日本国特許庁 (JP)

① 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭55-136245

5)Int. Cl.3

識別記号

庁内整理番号 7457-4 H ⑥公開 昭和55年(1980)10月23日

C 07 C 57/58 51/487 # C 07 B 19/00

6742—4H

発明の数 1 審査請求 未請求

(全 6頁)

②1)特

願 昭54-43414

22出

面 昭54(1979)4月9日

⑩発 明 者 林正博

酸の光学分割法

宝塚市売布2丁目14番7号

炒発 明 者 鈴木幸雄

豊中市曽根東町 2 丁目10番 2 - 241号

⑪出 願 人 住友化学工業株式会社

大阪市東区北浜5丁目15番地

沙代 理 人 弁理士 木村勝哉

外1名

明細書の浄書(内容に変更なし)

明 細 舊

1. 発明の名称

α - イソプロピルー p - クロルフェニル酢酸 の光学分割法

- 2. 特許請求の範囲

分解して光学活性なαーイソプロピルーpークロルフェニル酢酸を得ることを特徴とするαーイソプロピルーpークロルフェニル酢酸の光学分割法

- (2) 精製する工程を加えることを特徴とする特 許請求の範囲第1項に記載の光学分割法
- (3) 溶媒が疎水性有機溶媒と親水性有機溶媒お よび水からなる混合溶媒である特許請求の範 囲第1項または第2項に記載の光学分割法
- (5) 親水性有機溶媒が低級アルコールおよび低位の脂肪族ケトンより選ばれる1種または2種以上の溶媒である特許請求の範囲第1項、第2項または第8項に記載の光学分削法
- (6) 裕蝶が疎水性有機裕謀として芳香族炭化水 素および親水性有機裕謀として低級アルコー

(1)

(2)

ルおよび/または水とからなる混合溶媒である特許弱求の範囲第1項、第2項、第8項、第4項または第5項に記載の光学分割法

- (7) 光学活性なα-フェニル-β-バラトリルエチルアミンまたは光学活性なα-フェニルエチルアミンをα-イソプロピルーp-クロルフェニル酢酸1モルに対し、0.5~1.0モル反応させる特許請求の範囲第1項、第2項、第3項、第4項、第5項または第6項に記載の光学分割法
- (8) 光学活住なα-フェニルーβ-パラトリルエチルアミンを用いる特許請求の範囲第1項、第2項、第3項、第4項、第5項、第6項または第7項に記載の光学分割法
- (9) α-イソプロビル-p-クロルフェニル酢酸と光学活性なα-フェニル-β-バラトリルエチルアミンまたは光学活性なα-フェニルエチルアミンとを40~150℃の温度で反応させる特許請求の範囲第1項、第2項、第3項、第4項、第5項、第6項、第7項ま(8)

関する。更に詳しくは疎水性月機溶媒および親水性有機溶媒および/または水とからなる混合溶媒中で光学活性なαーフェニルーβーパラトリルエチルアミン(以下PTEと略す)または光学活性なαーフェニルエチルアミン(以下PEAと略す)を用いるICPAの光学分割法に関する。

従来のビレスロイド系殺虫剤とは、大きく異なる構造を目する一群のαー懺換フェニル酢酸エステル類が、各種の害虫に強い殺虫活性を目することは既に知られており(特開昭49-26425号、49-126826号公報)、なかんずく、ICPAのエステルは、その効力と経済性から特にすぐれている。

更にその構成成分であるαー置換フェニル酢酸の光学分割によって得られる出体および(一)体カルボン酸のエステルの殺虫効力についても、(一)体カルボン酸のエステルがほとんど無効であるのに対して出体のエステルは出体の約2倍の殺虫効刀を示すことが見出されている。

たは第8項に記載の光学分割法

- (1) 光学活性なα-イソプロピル-p-クロルフェニル酢酸の光学活性なα-フェニル-β-ハラトリルエチルアミン塩をなるでは光学活性α-フェニルエチルアミン塩をなる0~150
 (1) での温度で精製する特許請求の範囲第1項、第2項、第8項、第4項、第5項、第6項、第7項、第8項、第9項または第10項に記載の光学分割法
- 発明の詳細な説明 本発明はαーイソプロピルーpークロルフェニル酢酸(以下ICPAと略す)の分割方法に

これまでに、ICPAの光学分割法としては 光学活性なPTEまたは光学活性なPEAAには る光学分割法が知られているが(特開昭 500-25544 号公報)、該方法は、の光学純純度のの い純粋な出ICPAを得るには多量の密とと 回にわたる再結晶の操作が必要であること、数 出にわたる再結晶の操作が必要であること、数 出の沪過性が極めて悪くなり、光学純度のの 出い出ICPAが得にくく、それゆえに光学純度の にいいには、光学純度の にいいになるないには、光学純度の にいいになるないには、光学純度の にいいになるないには、光学純度の にいいになるないには、光学純度の にいいになるないには、光学純度の にいいになるないには、光学純度の にいいになるないにはなかった。

本発明者らは鋭窓検討を重ねた結果、ICPAを光学活性なPTEまたは光学活性なPEAを用いて光学分割する方法において、疎水性有機溶媒および/または水の混合溶媒を用いることにより、得られるHICPAの光学純度が大幅に向上し、かつ溶媒の使用量も大幅に少なくできることを見い出した。また、光学純度の低いHPTEを使用しても、

盟結晶の沪過性が悪くなることもなく、光学純 使の高い出ⅠCPAが得られることを見い出した。

一方、これまでにICPAの光学分割の際の好ましい溶媒としては、含水アルコールが知られており(特開昭 50-25544 号公報)、上

(7)

n - ブチルアルコール、iso - ブチルアルコール、sec - ブチルアルコール、tert - ブチルアルコール、コール等の低級アルコール、アセトン、メチルエチルケトン等の低位の脂肪族ケトンが挙げられ、好ましくは疎水性有機溶媒として伤骸アルコールおよび/または水とからなる混合溶媒である。水の混合は必ずしも必要ではないが、水を混合した方が好ましい。

また、(H) P T E または(-) P E A の使用 はは、 出 I C P A 1 モルに対して、 0.5 ~ 1.0 モルの 範囲、より好ましくは、 0.6 ~ 0.8 モルの範囲 が望ましく、 得られる(H) I C P A の光学純度の 点で P T E の使用が、より好ましい。

反応時間は30分以上であれば特に制限はなく、また裕媒単は原料IUPAに対し、1~10倍量(重量)が好ましく、また精製が必要な場合でも、精製は塩の1~10倍量(重量)の溶媒中で望ましくは実施される。

実際の光学分割にあたっては、例えば次のよ

記の製造方法および精製方法によって得られる ICPAを光学分割するには、溶媒が異なるため、一度ICPAを単離する必要があったが、 本発明の方法によれば前記精製方法で用いたI CPAの脂肪族または芳香族有機溶媒の溶液の まま光学分割に接続できる。

以上述べてきたように、本発明は種々の工業的な利点をもつだけでなく、光学純度の高いHICPAを効率よく得ることのできるICPAの光学分割法である。

本発明において用いられる疎水性有機溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ヘキサン、ヘブタン、オクタン等の脂肪族炭化水素、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素、クロロホルム、四塩化炭素、クロルベンゼン等のハロゲン化炭化水素などが挙げられる。

また、親水性有機溶媒としては、例えば、メ チルアルコール、エチルアルコール、 n - プロ ビルアルコール、 iso - プロピルアルコール、

(8)

うに実施される。出1 C P A を前記混合溶媒中 でHIPTEまたは(-)PEAと反応させる。この 時の温度は任意でよいが、より(H)ICPAの光 学純度を高めるために、反応時または反応後、 40~150℃に加熱保温することが好ましい。 もちろん、ICPAとHPTEまたはHPEA の反応それ自体は、必ずしも前記混合溶媒で実 施する必要はなく、との場合は反応後に前記混 合溶媒中で処理すればよい。40~150℃で の加熱保温時、塩は必ずしも完全に溶解してい る必要はない。との加熱保温処理後、好ましく は、冷却して得られるHICPAの塩の結晶を 母被より分離する。この時当然ながら母被中に 存在するICPAは一体であることは言うまで もない。分離する温度は、好ましくは0~60 υ、更に好ましくは10~80℃である。次い で必要に応じ、前記塩結晶を疎水性有機溶媒お よび親水性溶媒および/または水とからなる混 合溶媒中で更に精製を行なう。精製は好ましく

(9)

起し、その後好ましくはり~60℃に冷却し、 結晶を分離する。この加燃保温時においても、 塩結晶は必ずしも完全に溶解する必要はない。

この精製操作においても、本発明になる前記 混合溶媒を用いることにより、より少ない溶媒 盆で極めて高い光学純度の光学活性ICPAの 塩が得られる。

なお、光学活性ICPAの塩はそのままICPAの塩はそのままICPAのエステル製造工程に接続することもできるが、好ましくは塩を塩酸、硫酸等の酸または水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリを用いる常法により光学活性なICPAのエステルに導くことが望ましい。

以下、実施例および参考例を用いて本発明を 更に詳細に説明するが、本発明がこれらに限定 されるものでないことは勿論のことである。 実施例 1

出 I C P A 21.27 9 をトルエン 21.27 9、メチルアルコール 17.02 9、水 4.25 9の混

例 1 と同様な方法で塩分解すると、(+) I C P A 9.34 9 を得る。

収 率 48.9% (対原料出ICPA)
[a]D + 44.68° (CHCL, C=6)
光学練度 92.4%

実施例3

実施例 2 と同様の方法で得た(H) I C P A - (H) P T E 塩 15.00 タにトルエン 15.00 タ、エチルアルコール 12.00 タ、水 3.0 0 タを加え 機件する。次に 7 6 ℃まで昇温し、同温度で 8 時間保温する。その後 2 時間をかけて 2 0 ℃まで冷却し、結晶を沪取する。適当量の 8 0 %エチルアルコール水溶液で結晶を洗い、無色針状の(H) I C P A - (H) P T E 塩 18.52 タを 得る。この塩を実施例 1 と同様な方法で塩分解し、(H) I C P A 6.78 タを得る。

収 率 90.1%(対仕込み塩)
[α]_D²³ +47.91°(CHCL, C=6)

光学純度 99.2%

合溶媒に提押溶解し、次に25℃で(+) PTE18.789を加え、70℃まで外温して、間温度で2時間保温する。その後2時間をかけて20℃まで冷却し結晶を沪取する。次に適当量の80%メテルアルコール水溶液で結晶を洗うと、無色針状の(+) ICPA-(+) PTEを抽出後、水層を10%塩酸水溶液で酸析して(+) ICPA-1.499を得る。

収 率 85.2%(対原料出ICPA)
[α]_D²⁸ +45.02°(CHCL,, C=6)
光学維度 98.2%

実施例2

出 I C P A 21.27 9 をベンゼン 21.27 9 、 エチルアルコール 17.02 9 、水 4.25 9 の战 合溶媒に攪拌溶解し、次に 4 0 ℃で(+) P T E 16.90 9 を加え、6 7 ℃まで昇温する。以下 実施例 1 と同様の操作を行ない、(+) I C P A ー(+) P T E 塩 18.61 9 を得る。この塩を実施

実施例4

出 I C P A 21.27 9をトルエン 21.27 9 . メチルアルコール 17.02 9 、水 4.25 9 の混合溶媒に攪拌溶解し、次に 2 5 ℃で(-) P E A 7.27 9 を加え、 7 0 ℃まで昇温して、 同虚度で 2 時間保温する。その後 2 時間をかけて 2 0 ℃まで給却し結晶を沪取する。次に適当量の 8 0 %メチルアルコール水溶液で結晶を洗 5 と、無色針状の(-) I C P A - (-) P E A 塩 15.12 9 を 得る。更に同組成混合溶媒 30.24 9 中で 1 回精製すると、(-) I C P A - (-) P E A 塩 18.94 9 を 得る。 この塩を実施例 1 と同様な方法で塩分解すると、(-) I C P A 8.88 8 2 を 得る。

収 率 41.7%(対原科出1CPA)
[a]_D +45.98°(CHCL, C=6)
光学純度 95.1%

実施例 5

出 I C P A 15.00 9をトルエン 15.00.9、 エチルアルコール 6.00 9、イソプロピルア ルコール 6.00 9、水 3.00 9の混合溶媒に 攪伴溶解し次に 4 5 ℃で出 P T E 9.69 9を 加え、 7 8 ℃まで昇温する。以下実施例 1 と 同様にして、無色針状の出 I C P A - 出 P T E 塩 14.92 9 を得る。次にこの塩を実施例 1 と同様な方法で塩分解して、出 I C P A 5.97

収 率 39.8% (対原料出ICPA)
[a]_D + 45.89° (CHCL, C=6)
光学純度 95.0%

実施例6

出 I C P A 21.27 9 をトルエン 14.89 9 、 ローヘブタン 6.38 9 、メチルアルコール 17.02 9 、水 4.25 9 の既合溶媒に攪拌溶解 し、次に 6 9 ℃で(+) P T E 18.73 9 を加え、 同温度で 2 時間保温する。以下実施例 1 と同様にして無色針状の(+) I C P A - (+) P T E 塩 15.48 9 を得る。次にこの塩を実施例 1 と同様な方法で塩分解して、(+) I C P A 7.77 9 を得る。

(15)

時間保温する。その後2時間をかけて200 Cまで冷却し、結晶を沪取する。次に適当量のトルエンで結晶を洗うと、無色針状の出ICPA-(1) P T E 塩 17.72 9 を得る。この塩を実施例1と間様な方法で塩分解すると、出 ICPA 8.89 9 を得る。

収 率 41.8%(対原料出ICPA)
[α]_D + 40.19°(CHCL, C=6)
光学純度 83.2%

参考例2

出 I C P A 21.27 9 を 8 0 % メチルアルコール 水溶液 267.159 に 機 拌溶解 し、次に 2 5 で で (H) P T E 21.13 9 を 加え、 7 2 で まで昇温して、 同温度で 2 時間保温する。 その後 2 時間をかけて 2 0 でまで冷却し、 結晶を 护取する。 次に 適当量の 8 0 % メチルアルコール 水溶液 で 結晶を洗うと、 無色針状の (H) I C P A - (H) P T E 塩 15.22 9 を 得る。 この塩を 実 施 例 1 と 同様 な方法で塩分解すると、 (H) I C P A 7.64 9 を 得る。

収率 86.5%(対原科出ICPA)
[α]_D²⁸ +45.11°(CHCL, C=6)

光学純度 93.4%

実施例7

トルエン単独で光学分割した後述する参考例1 と同様の方法で得た(+) I C P A - (+) P T E 塩 15.00 タ、メチルアルコール 12.00 タ、水 8.00 タの混合溶媒を加え機件し、70 でまで昇温する。以下実施例3と同様の操作をすると、無色針状の(+) I C P A - (+) P T E 塩 12.80 タを得る。この塩を実施例1と同様な方法で塩分解すると、(+) I C P A 6.42 タを得る。

参考例1

出 I C P A 21.27 9 をトルエン 42.54 9 に 逸 拌 浴 解 し、次に 2 5 ℃ で 出 P T E 18.78 9 を 加 え、 1 1 0 ℃ まで 昇温 して、 同温 渡 で 2

収 率 35.9%(対原科出1 C P A)
[a]_D²⁸ + 41.54°(CHCL, C=6)
光学純度 86.0%

(16)

参考例 8

出 I C P A 21.27 9 を 8 0 % エチルアルコール水溶液 599.819 に機伴溶解し、次に 2 5 ℃で(-) P E A 12.12 9 を加え、 7 9 ℃まで昇温する。以下参考例 2 と同様の操作をすると、無色針状の(+) I C P A - (-) P E A 塩 14.86 9 を得る。 この塩を実施例 1 と間様な方法で塩分解すると、(+) I C P A 9.15 9 を得る。

収 率 43.0%(対原料出ICPA)
[a]_D +41.50°(CHCL, C=6)
光学純度 85.9%

参考例 4

参考例 2 と同様の万法で得た(H) 1 C P A - H) P T E 塩 15.00 9 に 8 0 % メチルアルコール水溶液 30.00 9 を加え攪拌し、 7 2 Cまで昇温して、同温度で 3 時間保温する。その後 2 時間をかけて 2 0 Cまで冷却し、結晶を沪

手 続 補 正 書 (自発)

昭和5 4年3 25日

取する。次に適当量の80%メチルアルコール水溶液で結晶を洗うと、無色針状の出 CPA-HPT E 虚 18.68 9を得る。この塩を実施例1と同様な方法で塩分解すると、出 ICPA 6.86 9を得る。

収 率 91.2%(対仕込み塩)

 $(a)_{v}^{28} + 44.05^{\circ} (CHCz, C=6)$

光学純皮 91.2%

参考例 5

参考例 8 と同様の方法で 4 た (土) I C P A ~ (一) P E A 塩 15.00 タ に 8 0 % エチルアルコール水溶液 30.00 タ を加え鑑拌し、 7 9 ℃まで昇温する。以下参考例 4 と同様の操作をすると、無色針状の (土) I C P A ~ (一) P E A 塩 13.88 タを得る。この塩を実施例 1 と同様な方法で塩分解すると、(土) L C P A 8.84 タを得る。

収率 92.5%(対仕込み塩)

 $[a]_{D}^{23}$ + 43.13° (CHC2, C=6)

光学純度 89.3%

(19完)

特許庁長官 熊 谷 善 二 殿

1. 事件の表示

昭和54年 特許顯第48414 号。

2. 発明の名称

α - イソプロピル - p - クロルフェニル 酢酸の光学分割法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出領人

住 所 大阪市東区北浜5丁目15番地

名 称 (209) 住友化学工業株式会社

代表者 土 方 武

4. 代 理 人

住 所 大阪市東区北浜 5 丁目 1 5 番地 住 友 化 学 工 業 株 式 会 社 内

5. 補正の対象

明細督全文

6. 補正の内容

明細書の浄馨(内容に

DERWENT-ACC-NO: 1980-87381C

DERWENT-WEEK: 198049

COPYRIGHT 2008 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Optical resolution of alpha-

isopropyl-p-chloro:phenylacetic acid by reacting with optically active alpha-phenyl-beta-p-tolyl: ethylamine or phenyl:ethylamine

in hydrophilic hydrophobic

organic solvent mixt.

INVENTOR: HAYASHI M; SUZUKI Y

PATENT-ASSIGNEE: SUMITOMO CHEM CO LTD[SUMO]

PRIORITY-DATA: 1979JP-043414 (April 9, 1979)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO PUB-DATE LANGUAGE

JP 55136245 A October 23, 1980 JA

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL- DATE
JP 55136245A	N/A	1979JP- 043414	April 9, 1979

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC DATE
CIPP	C07C57/58 20060101
CIPS	C07B31/00 20060101
CIPS	C07B57/00 20060101
CIPS	C07C51/00 20060101
CIPS	C07C51/487 20060101
CIPS	C07C67/00 20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 55136245 A

BASIC-ABSTRACT:

Optical resolution of alpha-isopropyl-pchlorophenylacetic acid (plus-or-minus ICPA) using optically active alpha-phenyl-beta-p-tolylethylamine (PTE) or optically active alphaphenylethylamine (PEA) comprises (i) reacting plusor-minus ICPA with optically active PTE or optical active PEA in mixed solvent consisting of hydrophobic organic solvent, hydrophilic organic solvent and opt. water, to selectively ppte. salt of optically active ICPA; (ii) sepq. crystals from the mother liq.; (iii) purifying crystals in mixed solvent of organic hydrophobic solvent, and organic hydrophilic solvent and opt. water; and (iv) opt. decomposing salt to obtain optically active ICPA. Ester of ICPA is an insecticide. Ester of (-) ICPA has little effect but the ester of (+) ICPA has twice the effect of that of (plusor-minus) ICPA. Optical purity of (+)ICPA is increased by use of the described solvent.

TITLE-TERMS: OPTICAL RESOLUTION ALPHA

ISOPROPYL P CHLORO

PHENYLACETIC ACID REACT
ACTIVE PHENYL BETA TOLYL
ETHYLAMINE HYDROPHILIC

HYDROPHOBIC ORGANIC SOLVENT

MIXTURE

ADDL-INDEXING-TERMS: INSECT

DERWENT-CLASS: C03

CPI-CODES: C10-C04C;

CHEMICAL-CODES: Chemical Indexing M2 *01*

Fragmentation Code G100 H6 H602 J1 J171 M280 M313 M314 M321 M333 M334 M340 M342 M370 M391 M414 M510 M520 M531 M540 M720 N180

Chemical Indexing M2 *02*

Fragmentation Code G000 G001 G010

G011 G012 G013 G014 G015 G016

G017 G018 G019 G100 H6 H602 H641 H642 H643 J011 J1 J171 M280 M313

M314 M321 M333 M334 M340 M342 M370 M391 M414 M510 M520 M531

M540 M720 N180